

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-253164

⑥ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)12月13日

H 01 M 4/96

7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電極材

⑰ 特 願 昭59-110461

⑱ 出 願 昭59(1984)5月29日

⑲ 発 明 者 島 田 将 慶 大津市衣川2丁目33番16号
 ⑲ 発 明 者 深 津 鉄 夫 大津市堅田2丁目1番2号
 ⑲ 発 明 者 飯 塚 康 広 大津市堅田2丁目1番2号
 ⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

電 極 材

2. 特許請求の範囲

広角X線解析より求めた $\langle 002 \rangle$ 面間隔が平均 3.70 \AA 以下であり、また繊維軸に対する黒鉛層の配向度が30以上の擬黒鉛微結晶構造を有し、かつ炭材表面の結合酸素原子数が炭素原子数の少なくとも3%である炭素質材料よりなる電極材。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は新規な電極材に関するものであり、さらに詳しくは特定の結晶構造及び表面結合酸素量を有してなる炭素質材料よりなる電極材に関するものである。

「従来技術との関係」

1973年のエネルギー危機以来エネルギー問題が広く各層で認識される様になつて来た。新しいエネルギー源の開発と同時に発生したエネルギ

-を有効に利用するエネルギーの変換、貯蔵、輸送、利用を含めたシステムの開発も重要となつて来ている。貯蔵を例にとれば、将来電源構成で大きな比重を占めると予想されている原子力、石炭、火力等の大型発電では一定の出力を保つて定常発電することが高い効率を保つ上で必要であり、夜間の余剰電力を適切に貯蔵して昼間の需要増大時にこれを放出し、需要の変動に対応させる(ロードレベリング)ことのできる電力貯蔵技術への要求が強くなつて来ている。現在でも主要発電設備の年間稼働率は60%を切っており、低下が続いている。

電力貯蔵の方法には、実用化されてはいるが送電によるロスがあり、立地に制約の加わつて来ている揚水発電の他に、新型2次電池、フライホイール、圧縮空気、超電導等の各種の方法が検討されているが、新型電池による電気化学操作が有力であり、ここ当分の間、輸送を含めた解決システムとして、揚水発電に替る最も実現性の高い方式と考えられている。又新型2次電池は、太陽光、

風力、波力等の自然エネルギーを利用した発電のバックアップ装置、或いは電気自動車用電池としても期待が寄せられている。上記目的に適用できる2次電池として、鉛蓄電池、ナトリウム-硫酸電池、リチウム-硫化鉄電池、金属-ハロゲン電池、レドックスフロ-形電池等が現在開発されている。

中でもレドックスフロ-2次電池は、次の特徴をもち、米国、日本で開発が急速に進められている。該電池では、充放電時の電気化学的エネルギー変化を行なわせる流通型電解槽と活物質であるレドックス水溶液を貯蔵するタンクが完全に分離しているため、タンク容量を変更するだけで電力貯蔵量を変えることができること、従つて長時間、大容量の電力貯蔵に通していること、液流通型であるため電池出力を調整しやすいこと、電池停止時の自己放電が殆んどなく、風力・太陽発電などの自然エネルギー発電のバックアップに適していること等の秀れた特徴がある。

しかし、該電池を実用化するためには、他の新

型2次電池と同様に、解決しなければならない問題点が内在している。即ち、レドックスフロ-2次電池の中でも現在最も開発の進んでいるものは正極活物質として塩化鉄水溶液、負極活物質として塩化クロム水溶液を用いる鉄-クロムレドックスフロ-2次電池（以下Fe-Cr電池と略す）であり、該電池の電極材には耐薬品性があり、導電性を有する通常の炭素繊維集合体が用いられている。また該電池における解決すべき問題点は負極におけるクロムイオン（水溶液中ではクロロアコ錯体となつている）の酸化還元反応である。正極での鉄イオンの酸化還元反応は充放電時において反応速度が比較的速く副反応も生じないのでさほど問題ではないが鉄イオンに比べて錯交換反応を含むクロム錯イオンの酸化還元反応が遅いこと、つまり電池の電導度が低いこと、又充電時に水素が発生し電池の電流効率が下がり易いこと等が特に挙げられる問題点なのである。

このように従来のFe-Cr電池には上述した如き問題が内在するが、この様な点は電極材の選択

とも大いに関係する。即ち、充放電時の電気化学反応は炭素繊維表面で進行するので、充電時の水素ガスの発生量を抑止し、電流効率及び電導度（酸化還元反応の速さに関係）を高め得る電極材の選定が重要となってくる。

「発明の目的」

本発明者らはかかる事情に鑑み電池のトータルエネルギー効率を高め得るFe-Cr電池の電極材について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

「発明の構成」

即ち、本発明は広角X線解析より求めた<002>面間隔が平均 3.70 \AA 以下であり、また繊維軸に対する黒鉛層の配向度が30以上の擬黒鉛微結晶構造を有し、かつ炭材表面の結合酸素原子数が炭素原子数の少なくとも3%である炭素質材料を電極材に用いるものである。

このような電極材を用いることにより、電池の特性値である電流効率及び電導度が改善されることになる。換言すれば、上述の如く広角X線解析（解析方法は後述する）より求めた<002>面間

隔が平均 3.70 \AA 以下であり、また繊維軸に対する黒鉛層の配向度が30以上の擬黒鉛微結晶構造を有する炭素質材料を電極材に用いることにより、充電時負極における水素発生量が抑止され、電流効率を著しく高め得ることができた。<002>面間隔が 3.70 \AA を超え、しかも繊維軸に対する黒鉛層の配向度が30未満の結晶性を有する炭素質材料を用いる場合は充電時負極における水素発生量が大きく、電流効率を高めることはできない。

この様な結晶構造をもつ炭素質材料を製造するには配向性の低い材料を無緊張下に炭化することが好ましい。高配向材料を原料としたり緊張状態あるいは延伸下で炭化すれば繊維軸に対する黒鉛層が配向をうけ（つまり配向度が30未満になり）上述の効果が奏され得ない。

一方、前述の如く炭材表面の結合酸素原子数の炭素原子数に対する割合（%以下O/C比という、表面分析については後述のESCAによる）が3%以上（好ましくは6~16%）の炭素質材料を電極材に用いることにより、電極反応速度、つまり

電導度を著しく高め得ることができた。かかる材料表面のO/C比が3%未満の酸素濃度の低い炭素質材料を用いる場合は放電時の電極反応速度が小さく、電導率を高めることはできない。

このように表面酸素原子の濃度を高める炭素質材料を製造するには前述した内部結晶構造をもつ炭素質材料を乾式酸化処理することにより得られる。これは例えば 1×10^{-4} torr以上の酸素分圧を有する酸素雰囲気下で重量収率にして65～99%、好ましくは80～99%の範囲になる様に実施される。処理温度は通常400℃以上が好ましい。又処理時間は1秒～60分間が望ましい。低温(例えば200～300℃)では処理する炭素質材料の反応性が落ちるため酸化の効果が得られない。酸化処理を湿式で行なうと層間化合物の生成、処理時の有害ガスの発生等問題が多いのでさけるべきである。

上述の如く乾式酸化処理を行なうことにより擬黒鉛微結晶のC軸に垂直な面のエッジをより多く材料表面に露出させることができ、かつこのエッジに電気化学反応に有効な酸素原子を形成させることができる。この酸素原子はカルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基、キノン基、ラクトン基、フリーラジカル的な酸化物として生成され、これらの反応基が電極反応に大きく寄与し、以て電導率(電圧効率)を高め得るものとなる。

本発明に係る炭素質材料は炭素繊維、活性炭素繊維、活性炭の集合体等特に制限を設けるものではないが好ましいものは炭素繊維よりなる布帛(織布、編地状布帛)不織布ヒモ等或いはこれらの混成組織を挙げることができる。

なお、本発明において採用せる<002>面間隔(d_{002})、繊維軸に対する黒鉛層の配向度(Z)、電流効率、電導度及びESCAによるO/C比は次の方法で測定するものである。

① <002>面間隔： d_{002}
炭素繊維織布をメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約5～10重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として加え混合し、

試料セルにつめ、CuK α 線を線源とし、透過型デフракトメータ法によつて広角X線回折曲線を計測する。

曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正は行なわず次の簡便法を用いる。即ち<002>回折線に相当するピークのベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して<002>補正強度曲線を得る。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が強度曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍とし、CuK α の波長 λ とから次式のBragg式によつて<002>面間隔を求める。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\lambda : 1.5418 \text{ \AA}$$

$$\theta : \text{回折角}$$

② 配向度：Z°

炭素繊維トウ又は糸の適量を単繊維が平行に

なる様に束ね、ゴニオメータの回転平面と繊維軸方向が垂直になるように装荷し、前記 d_{002} の測定の場合と同様デフракトメータ法により<002>回折図形を測定する。得られた回折図形より<002>回折ピーク角を得る。次にこの角度に回数管を固定し試料を試料台平面内で回転させ乍ら回折線強度を測定する。すなわち<002>回折線が示す弧の回折強度を繊維軸方向と黒鉛のC軸方向とのなす角(配向角)の関数として測定する。各配向角の回折線強度は最高強度の値(配向角90°)を100とする比回折強度に計算し直す。比回折強度が50になる配向角と90°との差をもつて配向度Z°とする。Zが大きい程結晶子網平面は繊維軸に配向していない。

③ セル電流効率

第1図に示す小型の流通型電解槽を作り、各種定電流密度で充放電を繰り返し、電極性能のテストを行う。正極には塩化第一鉄、塩化第二鉄濃度各1M/lの4N塩酸酸性水溶液を用い、

負極には塩化第二クロム濃度1 M / l の4 N 塩酸性水溶液を用意した。

正極液量は負極液量に対して大過剰とし、負極特性を中心に検討できるようにした。電極面積は10 cm²、液流量は毎分約5 mlである。電流密度は40 mA/cm²で行ったが、充電時と放電時は同じ値でテストを行った。充電に始まり放電で終る1サイクルのテストにおいて、充電に要した電気量をQ₁ クーロン、0.2 Vまでの定電流放電及びこれに続く0.8 Vでの定電位放電で取り出した電気量を夫々Q₂, Q₃ クーロンとし、次式で電流効率を求める。

$$\text{電流効率} = \frac{Q_2 + Q_3}{Q_1} \times 100 [\%]$$

充電時にCr³⁺ からCr²⁺ への還元以外の反応、例えばH⁺の還元等の副反応が起ると、取り出せる電気量が減り、電流効率は減少する。

④ セル電導度

負極液中のCr³⁺をCr²⁺に完全に還元するのに必要な理論電気量Q_{th}に対して、放電途中ま

でに取り出した電気量の比を充電率とし、

$$\text{充電率} = \frac{Q_2}{Q_{th}} \times 100 [\%]$$

充電率が50%のときの電流・電圧曲線の傾きから、セル抵抗(Ωcm)、及びその逆数であるセル電導度(S cm⁻²)を求める。セル電導度が大きい程電極でのイオンの酸化還元反応はすみやかに起り、高電流密度での放電電位は高く、セルの電圧効率が高く、秀れた電極であると判断できる。

なお③、④でのテストは25℃近辺で行った。

⑤ ESCAによるO/C比の測定

ESCAあるいは、XPSと略称されているX線光電子分光法によるO/C比の測定に用いた装置は島津ESCA 750で、解析にはESCAPAC 760を用いた。

各試料を6 mm径に打ち抜き、導電性ペーストにより加熱式試料台に貼り付け分析に供した。測定前に試料を120℃に加熱し、3時間以上真空脱気した。線源にはMgKα線(1253.6 eV)

を用い、装置内真空度は10⁻⁷ torrとした。

測定はC1s, O1s ピークに対して行ない、各ピークをESCAPAC 760(J.H. Scofieldによる補正法に基づく)を用い補正解析し、各ピーク面積を求める。得られた面積はC1sについては1.00, O1sに対しては2.85の相対強度を乗じたものであり、その面積から直接表面(酸素/炭素)原子数比を%で算出する。

「発明の効果」

この様な本発明に係る電極材は充電時の水素ガスの発生量を抑止し電流効率及び電導度を著しく高め得るものであり、実用性に富むものである。

「実施例」

以下本発明を比較例、実施例によつて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

比較例 1.

1.5 デニールの再生セルロース繊維を紡績・製布して作った布帛に塩化アンモニウム処理を施し、270℃の窒素気流中で耐炭化処理を行った後、

毎時400℃での昇温速度で850℃までもたらし、30分保持した後冷却して、厚さ1.3 mmの炭素繊維布帛Aを得た。布帛Aを不活性ガス中で1350℃の再熱処理を1時間行ない、炉を冷却して布帛Bを得た。布帛Bのd₀₀₂は3.73 Å又Z ≥ 50, O/C = 2.8であつた。

布帛Bの電極特性は電流効率は84%, セル電導度は0.12 S cm⁻²であつた。充電初期より負極において水素ガスの発生が見られた。

又布帛Bを酸素分圧200 torrの不活性ガス中で温度800℃、10分間の処理を行ない、布帛Cを得た。布帛CはBに較べd₀₀₂, Zは殆んど変化しなかつたが、O/Cは9.0%に増加した。布帛Cの電流効率は87%, セル電導度は0.20 S cm⁻²であつた。又布帛CのBET表面積は53 m²/gであつた。

比較例 2.

平均重合度620のビスコースレーヨンを製造した。デニールは1.5, 残留伸度は5.1%であつた。これを比較例1と同じ組織の布帛にし、塩化

アンモニウム処理を施し、布帛の縦・横共に荷重をかけ、270℃の窒素雰囲気炉中で耐炭化処理を施し冷却して布帛Tを得た。布帛Tの一部を不活性ガス中で1200℃、30分の再熱処理を施し炉中で冷却した後、200 torrの酸素分圧をもつ不活性ガス中で11分の処理を行ない炉より取り出して布帛Bと同程度の坪量をもつ布帛Dを得た。布帛Dの炭材特性は $d_{002} = 3.71 \text{ \AA}$ 、 $O/C = 9.5\%$ 、 $Z = 25^\circ$ であつた。電極特性は電流効率85%、セル電導度は 0.14 S cm^{-2} であつた。

比較例3.

比較例2で得た布帛Tの1部を不活性ガス中で1600℃の再熱処理を施し、炉中で冷却して布帛Eを得た。布帛Eの一部を200 torrの酸素分圧をもつ不活性ガス中で850℃、14分の処理を行い炉より取り出して布帛Fを得た。布帛E、Fの d_{002} は 3.66 \AA 、Zは 21° であつた。O/Cは布帛Eでは2.3%、布帛Fでは10.0%であつた。又電極特性を測つたところ布帛Eでは電流効率85%、電導度 0.18 S cm^{-2} であり、布帛Fでは電

流効率85%、電導度 0.21 S cm^{-2} であつた。

比較例4.

布帛Aの一部を不活性ガス中で1600℃の再熱処理を施し、冷却して布帛Gを得た。布帛Gについての炭材特性は $d_{002} = 3.68 \text{ \AA}$ 、 $O/C = 2.5\%$ 、 $Z \geq 50^\circ$ であつた。電極特性は電流効率90%、セル電導度 0.14 S cm^{-2} となつた。布帛GのBET表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であつた。

実施例1.

布帛Gの一部を酸素分圧200 torrの不活性ガス中で温度850℃、13分間の熱処理を行ない、取出して冷却し、 $d_{002} = 3.67 \text{ \AA}$ 、 $Z \geq 50$ 、 $O/C = 10.2\%$ の布帛Hを得た。このものの電極特性は電流効率96%、電導度 0.50 S cm^{-2} と極めて秀れていた。

なお、布帛HのBET表面積は $65 \text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

比較例5.

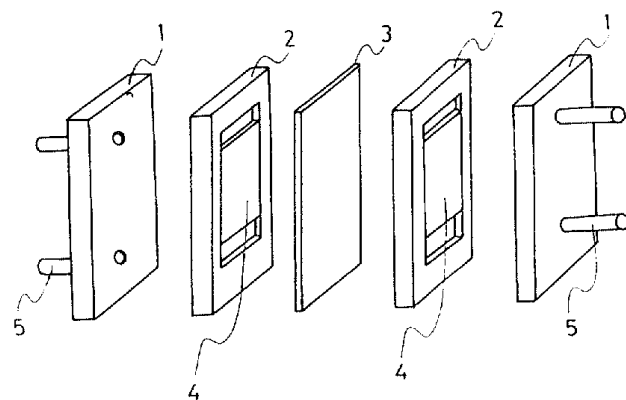
布帛Gの一部を酸素分圧 $6.5 \times 10^{-3} \text{ torr}$ の不活性ガス中で3時間熱処理を施し冷却して布帛I

を得た。布帛Iの d_{002} 、ZはHと変らなかつたが、O/Cは2.7%であつた。セル電導度は 0.15 S cm^{-2} と布帛Gと変らなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る電極材の電流効率を測定する説明図である。

- 1 ; 集電用黒鉛板
- 2 ; スペース
- 3 ; イオン交換膜
- 4 ; 炭素繊維布帛(電極)
- 5 ; 活物質水溶液流通路



特許出願人 東洋紡績株式会社

PAT-NO: JP360253164A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60253164 A
TITLE: ELECTRODE MATERIAL
PUBN-DATE: December 13, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIMADA, SHOKEI	
FUKATSU, TETSUO	
IIZUKA, YASUHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOBO CO LTD	N/A

APPL-NO: JP59110461
APPL-DATE: May 29, 1984

INT-CL (IPC): H01M004/96

US-CL-CURRENT: 429/221

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an electrode material of Fe-Cr battery which suppresses generation of hydrogen at the negative terminal during the charging and enhances a total energy efficiency of battery by utilizing a carbon property material having a particular pseudo graphite fine crystal structure.

CONSTITUTION: A carbon property material, which provides pseudo graphite fine crystal structure where the $\langle 002 \rangle$ plane interval obtained from the wide range X-ray analysis is 3.70\AA ; or less in average and orientation of graphite layer for fiber axis is 30 or more and provides a number of combined oxygen atoms at the carbon material surface which is 3% or more of the carbon atoms, is used as the electrode material. For example, a cloth obtained by spinning and clothing from the recovered cellulose fiber of 1.5 denier is subjected to the ammonium chloride processing, followed by flame resistant processing under the nitrogen gas flow at 270°C . Thereafter, a temperature rise rate per hour of 400°C is raised up to 850°C . The cloth is held under such condition for 30min and thereafter is cooled in order to obtain a carbon fiber cloth in the thickness of 1.3mm. The cloth is then subjected again to the heat processing of $1,600^{\circ}\text{C}$ in the inactive gas ambient and is cooled. Thereafter, the cloth is subjected to the heat processing for 13min at 850°C under the inactive gas having partial pressure of oxygen of 200Torr and is then taken out from such processing. Thereby, a cloth H, where $d_{002}=3.67\text{\AA}$, $z \geq 50$, $\text{O/C}=10.2\%$, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1985, JPO&Japio